

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2004 年 10 月 28 日 (28.10.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/092277 A1

- (51) 国際特許分類⁷: C08L 79/00, C08G 73/00, C08L 39/06
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2004/004998
- (22) 国際出願日: 2004 年 4 月 7 日 (07.04.2004)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2003-107988 2003 年 4 月 11 日 (11.04.2003) JP
特願2003-108607 2003 年 4 月 14 日 (14.04.2003) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社日本触媒 (NIPPON SHOKUBAI CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5410043 大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号 Osaka (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてののみ): 山崎 勇英 (YAMASAKI, Hayahide) [JP/JP]; 〒6190223 京都府相楽郡木津町相楽台9丁目9-23 Kyoto (JP).
- (74) 代理人: 小谷 悦司, 外 (KOTANI, Etsuji et al.); 〒5300005 大阪府大阪市北区中之島2丁目2番2号ニチメンビル2階 Osaka (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NL, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: COMPOSITION CONTAINING POLYANILINE COMPOUND

(54) 発明の名称: ポリアニリン類含有組成物

(57) Abstract: A polyaniline compound-containing composition in which the polyaniline compound is evenly dispersed in water or a water-soluble solvent and which upon film formation comes to have high conductivity. It gives a coating film excellent in water resistance and strength/flexibility. The composition comprises a polyaniline compound and an emulsion polymer. The emulsion polymer comprises, as essential structural monomer units, units of a vinylpyrrolidone compound and units of a monomer having an acid group.

(57) 要約: ポリアニリン類が水や水可溶性溶剤に均一に分散されており、成膜することで高い導電性を示し、且つ優れた耐水性や強度・柔軟性の塗膜を与えるポリアニリン類含有組成物を提供するもので、その構成は、ポリアニリン類と、エマルジョン重合体を含有する組成物であって、該エマルジョン重合体は、構成単量体としてビニルピロリドン類と酸基を有する単量体を必須成分とするポリアニリン類含有組成物である。

WO 2004/092277 A1

明 細 書

ポリアニリン類含有組成物

技術分野

本発明は、ポリアニリン類が水や水可溶性溶剤に均一に分散されたポリアニリン類含有組成物に関するものである。

背景技術

様々な導電性ポリマーの中でもポリアニリン類は、空気中での安定性が良好であることから、種々の分野で応用が検討されている。代表的な応用例としては、二次電池の正極、固体電解質コンデンサー、帯電防止剤、防錆剤、透明導電膜、電磁波シールド材等が挙げられる。

これらの用途の多くにおいて、ポリアニリン類は種々の材料にコーティングして使用される。この場合、コーティングされた塗膜に要求される性能としては、ポリアニリン類に由来する特性である導電性に加えて、塗膜としての成膜性、強度・柔軟性等が挙げられる。

しかし、一般にポリアニリン類は水や水可溶性溶剤に対する溶解性や分散性が著しく低いため、コーティング剤として用いる場合に、ポリアニリン類の含有量が少ないものしか調製できず、満足のいく導電性が得られ難い。また、ポリアニリン類を強制的に分散させた場合には、分散状態が悪いため均一な塗膜を得るための成膜性が悪かったり、塗膜自体の強度・柔軟性が不足したりするという問題があった。

これらの問題を改善する方法として、（１）エマルジョン重合体の存在下でアニリン類モノマーを酸化重合することにより、分散性に優れたポリアニリン類含有組成物を得る方法（特開昭６４－６９６２１号公報など）、あるいは、（２）ドーブ状態のポリアニリン類とエマルジョン重合体を混合する方法（特開昭６４－６９６２１号公報など）などが提案されている。

しかしこれらの方法の場合、重合体エマルジョンの存在下で行われるア

ニリン類の酸化重合反応が非常に遅く、分子量の低いポリアニリン類しか得られないため、成膜したときの導電性が不十分になり易い。しかも、重合体エマルジョンと安定な混合液を形成するドーブ状態のポリアニリン類を調製するために多量のドーパントを添加しなければならないため、ポリアニリン類含有組成物からなる塗膜の耐水性が悪くなるという問題が生じてくる。

そこで本発明は、ポリアニリン類が水や水可溶性溶剤に均一に分散されていて成膜したときに高い導電性を示し、更には、耐水性や強度・柔軟性にも優れた塗膜を与えるポリアニリン類含有組成物を提供することを課題とする。

発明の開示

本発明のポリアニリン類含有組成物は、ポリアニリン類と、エマルジョン重合体を含有する組成物であって、該エマルジョン重合体は構成単量体として、ビニルピロリドン類と、酸基を有する単量体を必須成分とするところに要旨を有する。

上記構成単量体におけるビニルピロリドン類の割合が10～90質量%の範囲内であるポリアニリン類含有組成物は、ポリアニリン類の分散性がとりわけ優れたものとなり、成膜したときにより高い導電性を得ることができるので、本発明の好ましい実施態様である。

発明を実施するための最良の形態

本発明者等は、ポリアニリン類が水や水可溶性溶剤に分散されたポリアニリン含有組成物について鋭意検討を重ねてきた。その結果、ポリアニリン類と、エマルジョン重合体を含有する組成物において、該エマルジョン重合体の構成単量体として、ビニルピロリドン類と、酸基を有する単量体を必須成分として含有させれば、ポリアニリン類が均一に分散した組成物を得ることができ、しかも該組成物を成膜すると、高い導電性を有すると共に、耐水性や強度・柔軟性にも優れた塗膜が得られ、上記課題がみごと

に解決できることを突き止めた。

本発明におけるポリアニリン類としては、一般的なエメラルジン型のポリアニリンが好ましく用いられる。エメラルジン型のポリアニリンとは、還元型単位（フェニレンジアミン骨格）と酸化型単位（キノンイミン骨格）が1対1のモル比で存在する基本骨格を繰り返し単位として含有するものである。

本発明で用いるポリアニリン類は、公知の方法で製造されたものであってもよく、市販品をそのまま使用してもよい。

該ポリアニリン類としては、上記エメラルジン型のポリアニリン以外に、ポリアニリン骨格中の芳香族環がo-、m-置換されたものも使用できる。該置換基としては、炭素数1～20のアルキル基、炭素数1～20のアルコキシ基、炭素数1～20のカルボキシエステル基、シアノ基、アリール基、スルホン基、ハロゲン基等が挙げられる。

上記ポリアニリン類の重量平均分子量（Mw）は、GPCのポリエチレンオキサイド換算で2,000以上のものが好ましい。重量平均分子量が2,000未満では、ポリアニリン含有組成物からなる塗膜の導電性が低くなる恐れある。逆に重量平均分子量が30万を超えると、ポリアニリン類の分散性が低下し塗膜の強度・柔軟性が悪くなる恐れが生じてくる。該重量平均分子量のより好ましい範囲は3,000～20万、更に好ましくは5,000～10万の範囲である。

本発明に係るポリアニリン含有組成物におけるポリアニリン類の含有量は、組成物中0.02～10質量%の範囲内が好ましい。該含有量が0.02質量%未満では、ポリアニリン含有組成物よりなる塗膜の導電性が低くなる傾向があり、10質量%を超えるとポリアニリン類の分散性が悪くなるため、ポリアニリン含有組成物よりなる塗膜の強度・柔軟性が低くなる恐れがある。該含有量は、0.1～8質量%の範囲が更に好ましく、0.5～6質量%の範囲内が最も好ましい。

本発明のポリアニリン含有組成物における該エマルジョン重合体の含有量は、組成物中10～60質量%の範囲内が好ましい。10質量%未満で

は、ポリアニリン含有組成物の成膜性が低下して均一な塗膜が得られない恐れがあり、60質量%を超えるとポリアニリン含有組成物の粘度が高くなって取扱い作業性が低下する恐れがある。該含有量は15～50質量%の範囲内が更に好ましく、20～40質量%の範囲内が最も好ましい。

本発明における上記エマルジョン重合体は、その構成単量体としてビニルピロリドン類と、酸基を有する単量体を必須成分とする。

上記ビニルピロリドン類としては、例えば、N-ビニルピロリドン、N-ビニル-5-メチル-2-ピロリドン等が挙げられる。

上記構成単量体におけるビニルピロリドン類の使用量は、10～70質量%の範囲内が好ましい。該使用量が10質量%未満では、ポリアニリンの分散性が低くなる恐れがあり、70質量%を超えるとポリアニリン含有組成物よりなる塗膜の耐水性が悪くなる恐れがある。該使用量は15～50質量%の範囲内が更に好ましく、20～40質量%の範囲内が最も好ましい。

本発明において、ビニルピロリドン類と併用される酸基を有する単量体は、ポリアニリン類をドーピングして導電性を発現させるためのドーパントとして作用する。該酸基を有する単量体としては、カルボキシル基を有する単量体、スルホン基を有する単量体、リン酸基を有する単量体が好ましく使用でき、具体的には、(メタ)アクリル酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、メタリルスルホン酸、3-スルホプロピル(メタ)アクリレート、2-(メタ)アクリロイルオキシエチルアシッドホスフェート等が挙げられる。

本発明で用いるエマルジョン重合体の構成単量体における酸基を有する単量体の使用量の好ましい下限値は0.1質量%であり、好ましい上限は40質量%である。使用量が0.1質量%未満では、ポリアニリン類のドーブ効率が低いため、ポリアニリン類含有組成物を用いた塗膜の導電性が不十分になる恐れがあり、また使用量が40質量%を超えると、ポリアニリン類含有組成物を用いた塗膜の耐水性が悪くなる恐れがある。該使用量の上限値は0.5質量%がより好ましく、1.0質量%以上が最も好まし

い。該使用量の上限値は30質量%がより好ましく、20質量%以下が最も好ましい。

上記エマルジョン重合体には、ビニルピロリドン類や酸基を有する単量体以外のその他の単量体を構成単量体として併用することができる。その他の単量体の種類と量は、ポリアニリン類含有組成物からなる塗膜に要求される物性によって適宜選定すればよい。

上記その他の単量体としては、例えば、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、ブチル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、ラウリル（メタ）アクリレート、プロピル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、イソボルニル（メタ）アクリレート、ジシクロペンテニルオキシエチル（メタ）アクリレート、メトキシジエチレングリコール（メタ）アクリレート、フェノキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ジチレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、プロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、ジプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、1,6-ヘキサンジオールジ（メタ）アクリレート等の（メタ）アクリレートや、（メタ）アクリルアミド、メチレンビス（メタ）アクリルアミド、スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン、ジビニルベンゼン等が挙げられる。

本発明で用いるエマルジョン重合体の構成単量体における、上記その他の単量体の使用量は、10～80質量%の範囲内が好ましい。該使用量が10質量%未満では、ポリアニリン類含有組成物からなる塗膜の耐水性が低下する恐れがあり、80質量%を超えるとポリアニリン類の分散性が悪くなり、ポリアニリン類含有組成物からなる塗膜の導電性が低くなる恐れがある。該使用量は20～70質量%の範囲内が更に好ましく、30～60質量%の範囲内が最も好ましい。

本発明に係るポリアニリン含有組成物の製法としては、ポリアニリン類

を、ビニルピロリドン類を必須の単量体成分とするエマルジョン重合用単量体混合物に予め溶解あるいは分散させておき、これを乳化重合する方法が好ましい。この方法を採用すれば、ポリアニリン類の分散性が向上し、より導電性の高い塗膜を与えるポリアニリン含有組成物が得られ易いからである。

ポリアニリン類を、ビニルピロリドン類を必須成分とするエマルジョン重合体用の単量体混合物に溶解あるいは分散させるに際し、溶解あるいは分散前のポリアニリン類は、予めドーピングされていないアンドープのポリアニリン類を使用することが、ポリアニリンの分散性を高める上で好ましい。即ちドーピングは、ポリアニリン類をエマルジョン重合用単量体混合物に溶解あるいは分散させる際に起こり、ポリアニリンは、このドーピングによって絶縁性から導電性に変化する。

上記溶解あるいは分散を行う際には、ホモジナイザーやホモミキサー等の高速回転攪拌機能を有する機器で攪拌しながら溶解あるいは分散させるのがよい。

上記エマルジョン重合体を得るための乳化重合には、一般的な乳化重合法を採用することができ、例えば、単量体一括添加法、単量体滴下法、プレエマルジョン法、パワーフィード法、シード法、単量体多段添加法等が挙げられる。

上記乳化重合を行う際の温度や時間等の反応条件は適宜設定すればよい。また上記乳化重合反応は、窒素などの不活性ガス雰囲気下で行うことが好ましく、この際、重合体の平均分子量を調整するため連鎖移動剤を添加して行うこともできる。

上記乳化重合の際に用いる乳化剤としては、ミセルを安定に保持することのできるノニオン系の乳化剤が好ましく、中でも分子骨格内に芳香族環を有する乳化剤は、ポリアニリン類との親和性の高い乳化剤として好適である。

上記乳化剤の具体例としては、例えば、「ノニポールシリーズ」、「エレミノールSCZ-35」、「エレミノールSTN-6」、「同STN-

8」、「同STN-13」、「同STN-20」、「同STN-45」
(以上、三洋化成社製の商品名)；「エマルゲンA-60」、「同A-66」、「同A-90」(以上、花王社製の商品名)；「ノイゲンEA-157」、「同EA-167」、「同EA-177」、「アクアロンRN-10」、「同RN-20」、「同RN-30」、「同RN-50」(以上、第一工業製薬社製の商品名)等が挙げられる。

上記乳化剤としては、ミセルの安定性を保つためHLB (Hydrophile-Lipophile Balanceの略) 12～18の範囲内のものが好適である。

上記乳化剤の使用量は、前記単量体混合物100質量部に対して1～15質量部の範囲内が好ましい。該使用量が1質量部未満では、乳化重合中の反応液が不安定になる恐れがあり、15質量部を超えるとポリアニリン類含有組成物からなる塗膜が耐水性不足になる恐れがある。該使用量は、3～12質量部の範囲内が更に好ましく、5～10質量部の範囲内が最も好ましい。

上記乳化重合の際に用いる重合開始剤としては、ポリアニリン類が酸化される恐れのないアゾ系の重合開始剤が好ましい。該アゾ系重合開始剤の具体例としては、2, 2'-アゾビス(2-アミノジノプロパン)二塩酸塩、4, 4'-アゾビス(4-シアノペンタン酸)等の水溶性アゾ化合物などが例示される。

上記重合開始剤の使用量は、前記単量体混合物100質量部に対して0.1～5質量部の範囲内が好ましい。該使用量が0.1質量部未満では、乳化重合反応が進み難くなって未反応の単量体が残存し、ポリアニリン類含有組成物からなる塗膜の強度・柔軟性が低下する恐れがあり、逆に5質量部を超えて多くなり過ぎると、乳化重合時の安定性が悪くなる恐れがある。重合開始剤のより好ましい使用量は0.5～3質量部の範囲であり、0.7～2質量部の範囲内が最適である。

本発明のポリアニリン類含有組成物には、必要に応じて、その他の化合物や副資材を含んでもよい。

上記その他の化合物や副資材としては、例えば、酸化防止剤、紫外線吸

収剤、紫外線安定剤、可塑剤、レベリング剤、ハジキ防止剤、溶剤等が挙げられる。これらその他の化合物や副資材の使用量は、本発明の作用効果を損なわない範囲であれば特に制限されないが、該組成物 100 重量部に占める比率で 0.001～10 質量部の範囲内が好ましい。

実施例

以下、実施例を挙げて本発明をより具体的に説明するが、本発明はもとより下記実施例によって制限を受けるものではなく、前・後記の趣旨に適合し得る範囲で適当に変更を加えて実施することも可能であり、それらはいずれも本発明の技術的範囲に包含される。なお下記では、特にことわりのない限り、「%」は「質量%」を、「部」は「質量部」をそれぞれ意味する。

実施例 1

ポリアニリン類として、ポリアニリン（エメラルジンベースのポリアニリン；Panipol社製の商品名「PANIPOL PA」）10部を、ビニルピロリドン類としてのN-ビニルピロリドン20部に均一に溶解し、青紫色のポリアニリン溶液を得た。この溶液を、スチレン20部とブチルアクリレート10部、および酸基を有する単量体としてのアクリル酸10部の混合液中に、ホモジナイザで攪拌しながら滴下することにより、ポリアニリンが均一に分散した濃緑色の混合液を得た。

温度計、冷却管、窒素導入管、滴下ロートおよび攪拌機を備えた反応器に、イオン交換水140部、界面活性剤（三洋化成社製の商品名「ノニポール200」）1.8部を仕込み、窒素ガスを吹き込みながら攪拌溶解した。滴下ロートに上記混合液を入れ、その1/10を反応器内に滴下した。続いて、2,2'-アゾピス（2-アミジノプロパン）二塩酸塩の5%水溶液12部を投入し、70℃で30分間重合反応を行った後、残りの混合液を2時間かけて滴下した。滴下終了後、同温度で1時間重合反応を行うことにより、不揮発分；29%、ポリアニリン含有量；4.5%のポリアニリン類含有組成物（1）を得た。

実施例 2

ポリアニリン 7 部を、N-ビニルピロリドン 5 部に均一に溶解することにより、青紫色のポリアニリン溶液を得た。この溶液を、スチレン 20 部、ブチルアクリレート 10 部、アクリル酸 10 部の混合液に、ホモジナイザで攪拌しながら滴下することにより、ポリアニリンが均一に分散した濃緑色の混合液を得た。

続いてこの混合液を、前記実施例 1 と同様にして乳化重合反応させることにより、不揮発分；25%、ポリアニリン含有量；1.0%の本発明に係るポリアニリン類含有組成物（2）を得た。

実施例 3

ポリアニリン 7 部をN-ビニルピロリドン 20 部に均一に溶解することにより、青紫色のポリアニリン溶液を得た。この溶液を、スチレン 20 部、ブチルアクリレート 10 部、および、酸基を有する単量体としての2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸 5 部の混合液に、ホモジナイザで攪拌しながら滴下し、ポリアニリンが均一に分散した濃緑色の混合液を得た。

続いてこの混合液を、前記実施例 1 と同様にして乳化重合反応させることにより、不揮発分；30%、ポリアニリン含有量；3.2%の本発明に係るポリアニリン類含有組成物（3）を得た。

比較例 1

ポリアニリン 10 部をN-ビニルピロリドン 20 部に均一に溶解することにより、青紫色のポリアニリン溶液を得た。この溶液を、スチレン 20 部とブチルアクリレート 10 部との混合液に、ホモジナイザで攪拌しながら滴下することにより、ポリアニリンが均一に分散した青紫色の混合液を得た。本例では、単量体として酸基を有する単量体を使用していないので、ポリアニリンはドーブされていない絶縁性のままである。

この単量体混合物を用いて、前記実施例 1 と同様にして乳化重合反応を行ったところ、ポリアニリンは殆んど溶解乃至分散しないで沈殿してしまい、不揮発分；25%、ポリアニリン含有量；0.02%未満の極めて不安定なポリアニリン含有組成物（1）を得た。

参考例 1

スチレン 20 部、ブチルアクリレート 10 部、アクリル酸 10 部の混合液を滴下ロートに入れ、それ以外は前記実施例 1 と同様にして乳化重合反応を行うことにより、不揮発分；26%のエマルジョン組成物（1）を得た。

比較例 2

上記参考例 1 で得たエマルジョン組成物（1）150 部に、12N 塩酸 10 部とアニリン 4.65 部を溶解させた。一方、過硫酸アンモニウム 11.4 部をイオン交換水 100 部に溶解した酸化剤水溶液を用意した。これら 2 つの溶液を各々 5℃まで冷却してから混合し、8 時間攪拌して反応させることにより、不揮発分；23%、ポリアニリン含有量；1.3%の比較ポリアニリン類含有組成物（2）を得た。尚、この反応におけるアニリン酸化重合の反応率は 80%であった。

参考例 2

p-トルエンスルホン酸 10 部をイオン交換水 150 部に溶解し、これに硫酸 1.5 部とアニリン 2.5 部を加えてから 0℃に冷却した。他方、過硫酸アンモニウム 5.5 部をイオン交換水 50 部に溶解した溶液を予め 0℃に冷却しておき、この溶液を前記アニリン含有溶液に 15 分間かけて滴下した。その後、0℃で 20 時間攪拌し、次いで限界濾過することによって濃縮し、不揮発分；38%、ポリアニリン含有量；5.0%のポリアニリン溶液を得た。

更に、上記で得たポリアニリン類溶液 100 部と前記参考例 1 のエマルジョン組成物（1）100 部を混合することにより、不揮発分；32%、ポリアニリン含有量；2.5%のポリアニリン含有組成物（3）（比較材）を得た。

〔評価方法〕

前記実施例 1～3 で得たポリアニリン含有組成物（1）～（3）および比較例 1～3 で得た比較のポリアニリン含有組成物（1）～（3）について、下記の方法で性能を評価した。結果を表 1 に示す。

(a) 表面抵抗値

各供試ポリアニリン含有組成物を、ガラス基板に乾燥厚みが約 $2\ \mu\text{m}$ となる様にバーコーターで塗布した後、 120°C で30分間乾燥することによって厚さ $2\ \mu\text{m}$ の塗膜を形成し、各塗膜の表面抵抗を J I S - K 6 9 1 1 に準拠して抵抗測定装置により測定した。

(b) 耐水性

クロメート処理を施したアルミ基板上に、乾燥厚さが約 $2\ \mu\text{m}$ となる様に各供試ポリアニリン類含有組成物をバーコーターで塗布した後、 120°C で30分間乾燥することにより、厚さ $2\ \mu\text{m}$ の塗膜を形成した。該塗膜を形成した試験板を、 $25^\circ\text{C} \pm 3$ のイオン交換水に3日間浸漬した後、目視により下記の基準で外観を評価した。

○…異常なし

△…部分的に膨れが見られる

×…塗膜に破れが見られる。

(c) 鉛筆硬度

クロメート処理を施したアルミ基板上に、乾燥厚さが約 $2\ \mu\text{m}$ となる様に各供試ポリアニリン含有組成物をバーコーターで塗布した後、 120°C で30分間乾燥することにより、厚さ $2\ \mu\text{m}$ の塗膜を形成し、該塗膜の鉛筆硬度を J I S - K 6 9 1 1 に準拠して測定した。

表1

		表面抵抗値 (Ω/cm^2)	耐水性	鉛筆硬度
実施例1	ポリアニリン含有組成物(1)	1.0×10^6	○	H
実施例2	ポリアニリン含有組成物(2)	3.5×10^8	○	H
実施例3	ポリアニリン含有組成物(3)	3.0×10^6	○	H
比較例1	比較ポリアニリン含有組成物(1)	1.0×10^{12}	○	H
比較例2	比較ポリアニリン含有組成物(2)	6.5×10^9	△	2B
比較例3	比較ポリアニリン含有組成物(3)	5.3×10^6	×	B

上記表 1 から明らかな様に、実施例 1 ～ 3 のポリアニリン類含有組成物は、ポリアニリン類が均一に分散されているため均一な成膜が可能であり、成膜した塗膜は高い導電性を示すばかりでなく、該塗膜は耐水性や強度・柔軟性においても十分な性能を有している。

これらに対し、比較例 1 のポリアニリン含有組成物は、ポリアニリンの濃度が低い上に、ドーピングされていないため導電性が殆んどない。また比較例 2 のポリアニリン含有組成物はポリアニリンの分散状態が悪く、しかもポリアニリンの重合度が低いことから、成膜した塗膜の導電性も低く、更に加えて、残存するアニリンモノマーが多いため塗膜の耐水性や強度・柔軟性も不十分であった。更に比較例 3 は、ドーパントを多量に用いているため、塗膜の導電性は良好であるものの、塗膜の耐水性や強度・柔軟性が不十分であった。

産業上の利用可能性

本発明のポリアニリン類含有組成物は、上述した如くポリアニリン類が均一に分散されているため、これを成膜することで、高い導電性を有すると共に優れた耐水性や強度・柔軟性を備えた高性能の塗膜を得ることができる。

請求の範囲

1. ポリアニリン類と、エマルジョン重合体を含有する組成物であって、該エマルジョン重合体は、構成単量体として、ビニルピロリドン類と、酸基を有する単量体を必須成分として含むものであることを特徴とするポリアニリン類含有組成物。
2. 前記エマルジョン重合体の全構成単量体中に占めるビニルピロリドン類の割合が、10～70質量%の範囲内である請求項1記載のポリアニリン類含有組成物。
3. 前記エマルジョン重合体の全構成単量体中に占める酸基を有する単量体の割合が、0.1～40質量%の範囲内である請求項1または2に記載のポリアニリン類含有組成物。
4. ポリアニリン類が、エメラルジン型のポリアニリン類である請求項1～3のいずれかに記載のポリアニリン類含有組成物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/004998

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C08L79/00, C08G73/00, C08L39/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C08L1/00-101/14, C08K3/00-13/08, C08G73/00-73/26,
C08C19/00-19/44, C08F6/00-246/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2004 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

REGISTRY (STN), CA (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 4-268375 A (Fuji Xerox Co., Ltd.), 24 September, 1992 (24.09.92), Full text (Family: none)	1-4
A	JP 64-69621 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 15 March, 1989 (15.03.89), Full text (Family: none)	1-4
A	JP 10-251509 A (Nippon Steel Corp.), 22 September, 1998 (22.09.98), Full text (Family: none)	1-4

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
07 June, 2004 (07.06.04)Date of mailing of the international search report
22 June, 2004 (22.06.04)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/004998

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2001-288264 A (Kanpori Technology Co., Ltd.), 16 October, 2001 (16.10.01), Full text (Family: none)	1-4

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl¹ C08L79/00, C08G73/00, C08L39/06

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl¹ C08L1/00-101/14, C08K3/00-13/08,
C08G73/00-73/26, C08C19/00-19/44,
C08F6/00-246/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2004年
日本国実用新案登録公報	1996-2004年
日本国登録実用新案公報	1994-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

REGISTRY (STN), CA (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリ*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 4-268375 A (富士ゼロックス株式会社) 1992. 09. 24, 全文 (ファミリーなし)	1-4
A	JP 64-69621 A (富士写真フイルム株式会社) 1989. 03. 15, 全文 (ファミリーなし)	1-4
A	JP 10-251509 A (新日本製鐵株式会社) 1998. 09. 22, 全文 (ファミリーなし)	1-4

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリ

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

07. 06. 2004

国際調査報告の発送日

22. 6. 2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

加賀 直人

4 J

3347

電話番号 03-3581-1101 内線 3455

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	J P 2001-288264 A (カンポーリー テクノロジー カンパニー リミティッド) 2001. 10. 16, 全文 (ファ ミリーなし)	1-4